表面解析技術の概要

広 川 吉 之 助*

1. 表面解析技術の現状

過去 10～20 年にわたって表面解析技術は急速に進歩したと、よく言われる。20 年またはそれ以前よく用いられた表面解析法は電気化学的手法以外では電子線回折 (LEED も含む)、X 線回折、光学顕微鏡、電子顕微鏡などであった。1949 年 R.Castaing らにより EPMA が発表され、元素の存在に関する情報が容易に得られるようになった。しかもこの 10 年前後、半導体材料を始めとする、いわゆる新素材とそれらを使用した素子などの開発、そしてそれを作製するための MBE (Molecular beam epitaxy)、CVD (Chemical vapour deposition)、PVD (Physical vapour deposition) 技術や超格子や L.B. 膜など薄膜製造法の発展、さらに素材の微細加工、複合化、高集積化などに加えて核融合を始めとするエネルギー関連技術、および触媒やセンサーの界面、表面などのように各相間における電子の移動を問題とし、原子レベルで素材の機能を考える事が多くなった。もちろんこれらと並行して微細加工技術と超高真空技術の進歩、コンピューターの応用などにより表面測定技術が大きく加速されたことも見逃せない。

これらの測定技術により元素分析、化学種の分析、表面原子配列、深さ方向の組成変化、表面原子像、表面欠陥像、表面電子状態、表面原子の運動ならびに種々な雰囲気下での静的、動的情報を得るため、次のような各種手法が用いられている。原理上、あるいは現在までの装置の性能上、ミクロン程度の空間範囲を占める表面を解析する方法として

EPMA (Electron Probe Microanalysis)

RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)

ATR (Attenuated Total Reflection)

CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy)

LAMMA (Laser Microprobe Mass Analysis)

* 東北大学教授；金属材料研究所
Techniques for Surface Analysis; Kichinosuke Hirokawa (Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Sendai)
Keywords: surface analysis, surface characterization
1987 年 3 月 13 日受理

GDS (Glow Discharge Spectroscopy)

PAS (Photoacoustic Spectroscopy)

EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)

そして光学顕微鏡などがある。

さらにいわゆる selvage の数ナノメートルから数十ナノメートル範囲から原子レベルまでの測定を可能としている解析法は、

FIM (-APS) (Field Ion Microscopy (-Atom Probe Spectroscopy))

ISS (Ion Scattering Spectroscopy)

AES (Auger Electron Spectroscopy ~ SAM

(Sanning Auger Electron Microscopy) を含む)

XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

UPM (Ultraviolet Photoelectron Microscopy)

SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)

STM (Scanning Tunneling Microscopy)

SEM (Scanning Electron Microscopy)

STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy)

その他多重光束干渉顕微鏡などである。

とくに現在、実用上、後者のグループのなかで、SIMS、XPS、AES、それに ISS の固体表面測定への応用が、世界的に見て多く、定量性に関する国内、国際的な共同実験も行なわれている⁽¹⁾。その理由はこれらの表面解析法の情報取得範囲とその感度、情報の種類と量、すなわち物質構成元素の原子、電子状態に関する情報を比較的簡単に得る事ができるからである。これら SIMS、AES、XPS に共通している事は広い元素の種類の分析が可能であること、ナノメートルレベルで深さ方向の分析ができることなど多くの長所がある反面、すべての試料表面に対しても応用できる方法とはかぎらないと言う欠点がある。それは装置として高真空が必要であると言う以外、電子あるいはイオンと物質の相互作用、イオン化、電子、イオンの物質中での平均自由行程、スパッタリング現象などが、多体問題で単純でなく多くの現象をその中に含んでいるからである。しかも、ともに固体試

料の深さ方向の解析に対して決定的な定量性を持っておらず、これは複合材料、生体材料を始めとする深さ方向に組成、構造特性が連続的・あるいは断続的に変化している諸材料の解析にはまだ問題を残していることになる。

さらにこれらの方法に共通していることは電子、イオンを使用しているため高真空が不可欠なことである。真空を使用しない方法としては、化学種すなわち分子スペクトルの測定が主ではあるが、赤外分光やラマン散乱などがある。これは従来感度の点、情報採取深さの点、応用できる試料の種類の制約、原子の確認ができないことなどで、情報量の豊富さにかかわらず、あまり応用されてこなかった。しかしこの 20 年ほど、表面解析のための高感度化の試みとして偏光法や変調法の導入、FT-IR (Fourier transform IR) の高感度化、PAS の応用などが、化学種の確認のための表面解析法の有力手段として用いられるようになってきた。

これらの表面解析は従来の分析機器や測定装置に比較して一般に大型であるが、得られる情報はそれに比例して多いわけではない。しかも現在のところ 1 つの解析法で、必要な情報をすべて得ることは不可能で、測定の目的と、目的物質の置かれた条件によって適当な表面解析法が選ばなければならない。さらに最終的に要求されてくる定量性については今ひとつではあるが、各種材料の開発と評価に大きくかかっているため、これら表面解析法の応用はしばらく続く。

2. 表面解析技術と真空

1. で述べたように表面解析技術の多くは真空技術に支えられている。

窒素ガスの平均自由行程を概算すると図 1 のような関係が得られ、固体表面とガス分子の衝突に約 1 日要する時間の長さは圧力換算で約 10^{-8} Pa (10^{-10} Torr) 以下の真空に相当する。これは与えられた表面とガスの間にほとんど反応が起こらずに表面測定を実施するため、測定所要時間を約 1 日以内と見るなら 10^{-8} Pa 以下の高真空が試料の表面測定に必要な場合が多いことを示している。もちろん測定試料の立場ではなく、測定方法の原理から電子線やイオンのような荷電粒子を高効率で測定するためには、装置として電子線やイオン線の通過する範囲は高真空中に維持されなければならない。

一方次の 3. で述べるように金属を始めとする諸材料、とくに生物体を始めとする有機物は高真空中で使用されたり、存在したりすることは宇宙空間など、特殊な場合を除いて比較的少ない。

高真空中に解析すべき試料が挿入されたら、その表面はどのように変化するであろうか。もちろん高真空中で電子やイオンを使用する表面解析法は、電子やイオンに

図 1 真空中のガスおよび電子の平均自由行程。
実線：窒素ガス中窒素分子の平均自由行程。
1 点鎖線：窒素ガス中 100 eV 電子の平均自由行程。(酸素中、一酸化炭素中もほぼ同じ)

よる表面損傷がある。このような損傷の比較的少ない XPS で、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 表面のスペクトルを 10^{-6} Pa (10^{-8} Torr) の真空中で測定すると図 2 のようになり、一見変化がないようでも丁度常圧下 423 K (150°C) 以上に加熱した場合に相当する CuSO_4 に変化している。すなわち 10^{-6} Pa 前後の真空は常圧で約 673 K (400°C) 加熱

温度 (K)	A: 得られたまま		B: 263 K で水により湿めらせる	
	保持時間 (ks)	原子比 (O/Cu)	保持時間 (ks)	原子比 (O/Cu)
263	—	—	—	5.20
273	—	3.78	1.2	5.21
323	3.6	3.95	0.6	4.49
	3.6	3.87	—	—

図 2 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 表面の XPS スペクトル真空度 2×10^{-6} Pa (2×10^{-8} Torr)。

に相当し、不安定な水酸化物や、有機物などの高真空中測定には注意が必要である⁽²⁾。もちろん真空系を構成する壁材などの性質も十分検討されていなければならない。これらの真空の功罪を考慮しつつ超高真空の解析装置は使用されるべきである。

表面解析技術はその性格上機器が使用される。そして、それらは電子、イオンなど荷電粒子を取扱うため真空を必要とする。例えば AEM (Analytical electron microscopy), FIM (-APS), SAM, AES, XPS, EPMA, ELS (Electron energy loss spectroscopy), SIMS, ISS, RHEED (Reflection high energy electron diffraction) などの代表的な表面解析法がこれに入る。近年まで固体表面解析法として大きな役割を演じ、かつ現在も演じている EPMA, SEM などは、どちらかと言うと原子レベルには今ひとつの点があり、電子工業の発達や各種材料の表面制御の問題も加わって近年は SIMS, AES, XPS そして ISS や RHEED の応用が盛んである。

表 1 に AES, XPS, SIMS, ISS の原理、その他をまとめて示す。これらのうち半導体電子工業では、とくに SIMS の応用が盛んである。それはマイクロビーム、高感度、一応水素を始めとする全元素について dynamic SIMS (IMA) の場合はスパッタリングで表面を削りつつイオン化し、深さ方向に分析が可能であるからである。SIMS はその点ある意味では表面とともに bulk 分析の

役割もはたしており、スパッタリングによるイオン化のため O_2^+ , O^- , Cs^+ , N_2^+ , Ar^+ などのイオンビームが使用されているが、基本真空度が清浄な高真空中でない、高いバックグラウンド、汚染物質や残留ガスのイオン化とその打ち込みなどが生ずる恐れがある。AES (SAM) や XPS による解析では清浄に近い金属表面の測定に対して超高真空は不可欠である。数多くの表面解析法の中で、とくにこれらの方法が広く使用されるようになった背景は、高真空技術の発展と言った要因と材料評価における表面局所分析の要望の外、測定法として 1 つの装置かつ同様の測定法で殆どの元素の種類と、その存在(検出限界以上なら)が確認できること、そしてある程度の定量性があること、装置としてそれほど巨大でないことなどがあげられる。ただ基礎的な物性測定として、XPS, EXAFS, AES など電磁波による励起源として、SR 光が、エネルギー範囲、強度、分解能、干渉性などの点から多用される筈である。

3. 実在表面(高真空を使用しない)の解析技術

すでに数年前本学会の討論会で「実在表面と理想表面」のテーマが取りあげられていたように、表面解析法は實際上、常に表面に対する 2 面性を持っている。

表面の研究は清浄表面や well defined surface のように、まず固体表面を制御して、その表面について、吸

表 1 表面分析法の比較.

	AES	XPS	SIMS (IMMA)	ISS
原理方法	オージェ電子をエネルギー分光し、そのエネルギーおよび電子線強度を測定	(軟)X線励起光電子の運動エネルギーおよびその電子線強度を測定	1 次イオンで表面物質をスパッタ・イオン化し生ずる 2 次イオンを質量分析	低速希ガスイオン照射により散乱するイオンの分布を測定
得られる情報	表面元素(状態)分析 精度数%~数十%で定量可, イオンエッチで深さ方向分析可	表面元素・非破壊分析, 化学状態 精度数%~で定量可, イオンエッチで深さ方向分析可	表面組成, 3 次元・元素分布, 深さ方向分析 精度数%~で定量可	表面元素分析, 表面原子配列 精度数%で定量可
励起子	電子, X線イオン	X線	イオン (中性原子, レーザー)	イオン
励起エネルギー*	電子 0.1 X線~10 keV SR 光	MgK α , AlK α , SiK α , TiK α , ZrL α , SR 光など 数~数十 keV	O_2^+ , O^- , N_2^+ , Cs^+ , Ar^+ 数~数十 keV	He $^+$, Ne $^+$ 0.1~1 keV
検出子	電子 数 keV 以下	光電子 数 keV 以下	2 次イオン (スパッタリング原子のイオン化)	散乱イオン
検出可能元素	Li 以上	He 以上	全元素	Li 以上
空間分解能	径~50 nm (SAM) 厚<数 nm	径>数 μ m 厚<数 nm	径~0.1 μ m 深さ>0.数 nm	径>0.数 mm 厚~0.数 nm
検出限界	10^{-3} ~ 10^{-4}	10^{-2} ~ 10^{-3}	10^{-4} ~ 10^{-8}	$\sim 10^{-2}$
元素に対する感度差	~100	~100	10^4 ~ 10^5	~5

* 1 eV = 1.6×10^{-19} J

着、反応、原子配列、電子構造を始めとする基礎的諸物性を研究する分野が存在する。そこでは超高真空下の測定が、ごく当然のこととして行なわれる場合が多い。しかも金属破断面のように超高真空下での破断と測定が不可分・不可欠の場合もある。

一方、実用材料は一部の製造過程や宇宙空間のような特殊の場合を除くと、超高真空下に曝されて使用される場合はごく希である。すなわちある雰囲気で使用される一般構造材料や機能材料、高圧合成触媒などのほか、ある雰囲気で焼結、蒸着される材料などの表面はほとんど清浄ではない、いわゆる実在表面が問題となる。そのため雰囲気に対しては表面が、逆に表面に対して雰囲気が重要な役割を演ずる場合が多く、真空を得るための隔壁材なども問題となる。しかし一般に実在表面は高真空中では、ほとんど変化しないと考えて表面解析を行っているのが現状である。

実在表面は高真空中では変化を起していないと見られる場合も多いが、表面分析では、固体表面上の水や酸素およびその化合物などの吸着を始め、試料が測定系にかかるまでのその表面変化を含めて測定してしまう場合も多い。そのため表面の汚染を取り除く目的でイオンエッチングなどが行なわれる場合があるが、すべて表面を漫然とエッチングするようなことは避けなければならない。エッチングにより選択スパッタによる表面組成変化、損傷、非晶質化、などが生ずることがよく知られているからである。

それに対し実在表面をそのまま(*in situ*)またはそれに近い環境で測定できる表面解析法としては、赤外分光、ラマン散乱および、その高感度化を目指して、高感度反射赤外分光、変調・偏光ラマン散乱などエネルギーの低い入射光による吸着表面化学種や数原子層程度の薄膜測定がある⁽³⁾。そのほか PAS、分子エリプソメトリー、さらに変調可視紫外分光と電気化学反応との組み合わせ⁽⁴⁾、そしてレジストメトリーも電極反応に対しては完全均一とは言えないもののカソード還元法で、薄く削りつつ、深さ方向の測定を行い得る。これらもやはり化学種の測定が主となり、AES、SIMS、XPSのように *selvage* における元素の存在を直接測定することは困難である。

一方、元素分析では高真空が不要でかつ深さ方向の分析が可能なグリム・グロー放電による発光分光分析⁽⁵⁾、レーザー原子スペクトル(発光、原子吸光、質量分析)による測定などがある。

表面トポグラフィーに関しては多光束干渉法を用いる光学顕微鏡、そして表面の電子状態となると STM⁽⁶⁾ や CEMS などは、それほど高真空でなくとも応用が可能な表面解析法である。このように雰囲気内での測定はどちらかと言うと化学種や、トポグラフィーなどに関する情報を提供するものが多く、表面解析法としては高真空を

用いる測定法に比較して、現在のところ実用化の範囲が少々限られている。

しかし雰囲気下での実在表面の測定法は PVD、CVD などによる素材作製過程の評価・分析に、さらに有機-無機複合材料などの評価に有効に使用されており将来も *in situ* 測定の有力な表面解析法として広く使用されるようになる。

4. これからの表面解析法

表面解析の重要性は表面科学の広範囲な発展、各種材料や素子の開発により、ここ数年来増している。

そのため必要な表面情報を得るために各種の表面解析法が実用化されてきた。そして高真空を必要とする解析法と必要としない解析法とともども、分光学的手法としては SR 光のような高強度、高分解能(原子レベル)、広エネルギー範囲の励起源により時間、角度(空間)分解技術などを、とり込んで巨大設備による基礎的データの取得とともに、これら巨大設備の小型化の研究が行なわれ、一方、*in-situ* や *on line* 解析、そして日常的な表面解析法は現在応用されている装置群が改良されつつ使用されて行くこととなろう。測定装置の小型化により、その解析法が広く普及した例は数多いからである。

計測も多現象、同時測定の方角に進むとも考えられるが、装置の複合化よりも同一機種・同一条件または似た条件下で得られる複数情報の有効処理と有効利用がまず行われるであろう。それは装置の単なる複合化は原理上各装置の最高性能を同時に得ることは困難な場合が多く、必要以外の場合は、たとえ複合化装置であっても単機能的な使用法となるからである。そのため単なる複合化よりも単機能装置を並列化とした方が、より材料特性をきちんと解析できる場合が多い。

このようなことから表面の各元素の様子が原子毎に、ある時は化学種として電子状態も含め、雰囲気とその時間的変化の関数として測定・解析が行われるようになる。一方 STM に見られるように表面解析センサーと言った解析法、解析装置が出現してもよいと思う。

表面解析法として現在の表面分析の欠点の 1 つは局所微量分析が困難なことである。XPS、AES などは全組成から見て $10^{-2}\%$ 以上の濃度が必要で、局所高濃度の分析法である。SIMS はそれより数オーダー高感度でも、まだ要求を十分に満足していない。もう 1 つは表面解析または表面分析における定量性の要望である。これは 100 年の歴史を持つ発光分光分析の例を取るまでもなく、いったん定性的または半定量的データが得られると、その後は必ず定量的データが要望される。機器によるバルク分析の場合は物質標準すなわち標準試料、標準物

質により、一定条件での装置特性と、その変化を求め定量補正項に組み入れて正確な定量値を得ることが可能である。しかし原子レベルでの表面解析法ではどのようにするかが課題の1つである。現在各国ごと、あるいは国際的な協力によって定量化に関する研究会が行なわれていることは前に述べた。定量化に対する考え方がある点でバルグ分析と異なるものにする必要があるかも知れない。

そしてこれら表面解析法で得られた技術は材料の評価から当然制御製作への還元、そして精密微細加工、コンピューター関連技術へと応用面の広がりが進んで行く。以上現在実用上もっとも広く使用されている表面解析の技術として、すべてではなく、ごく一般的に限られたものに関する記事となったことを危惧するものである。

文 献

- (1) 鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会表面小委員会：鉄と鋼, 73(1987), 259; 73(1987), 437; 黒沢 賢他(学振 145 委員会): 応用物理, 54(1985), 1074; Anal. Chem., 57(1985), 2928; 志水隆一 他: 学振 141 委員会, ASTM-E42 委員会, NPL-VAMAS-Workshop など.
- (2) K.Hirokawa and Y.Danzaki: Surf. Interface Anal., 4 (1982), 63.
- (3) 大沢雅俊, 末高 治: 日本金属学会会報, 20(1981), 606, その他.
- (4) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会会報, 20(1981), 599, その他.
- (5) R.Bernerion and J.C.Charltonneier: Surf. Interface Anal., 3(1981), 134, その他.
- (6) 桜井利夫, 小林明子, 酒井 明: 日本金属学会会報, 25 (1986), 82, その他.

最近では表面と材料物性、材料作製の関係が注目され、以上の他各学会誌などに表面解析に関する記事が、しばしば掲載され、講演会・講習会も活発に行われている。